

人体汚垢による衣服の黄化に関する研究(第1報)

— リノール酸処理布による基礎的研究 —

西 沢 信
太 刀 川 春 恵
木 藤 半 平

Studies on Yellowing of Soiled Clothes (Report 1) —An Experiment of Yellowing with the Clothes Treated by Linoleic Acid—

By

Makoto Nishizawa, Harue Tachikawa, Hanpei Kido

緒 言

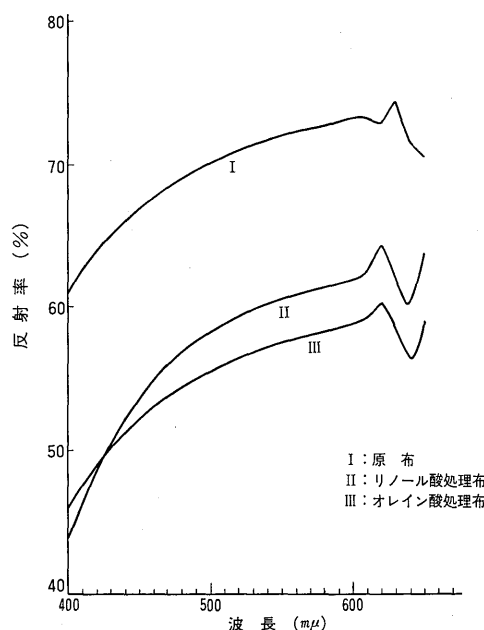
衣服の外観的劣化の一つに黄化があるが、白物或は淡色の衣服に於いては着用中或は保存中に黄化することが見られる。特に白物を長期にわたって保存した場合など、人体汚垢の附着しやすい部分にもよくみられることである。この事に関する研究は数多くあるが、その原因については明確な結論はえられていない。一方桜井等^{1),2)}は、凍豆腐における褐変は、これに多量に含まれる脂肪酸のうち不飽和度の高いリノール酸とリノレン酸が酸化され、ここに生じたカルボニル化合物とタンパク質が反応する結果と報告している。また、天然汚垢のエーテル可溶成分のうち31.4%が遊離脂肪酸(C₁₈)、29.2%が高級脂肪酸トリグリセライドであるとの分析例³⁾もあるところから、衣服の人体汚垢による黄化の原因の1つとして、脂肪酸の変化が充分考えられるところである。そこで脂肪酸及びタンパク質に関する黄化の実験のモデル化、人体汚垢による黄化の程度の数量化等の基礎的な研究をおこなって若干の知見がえられたので報告する。

実 験 方 法

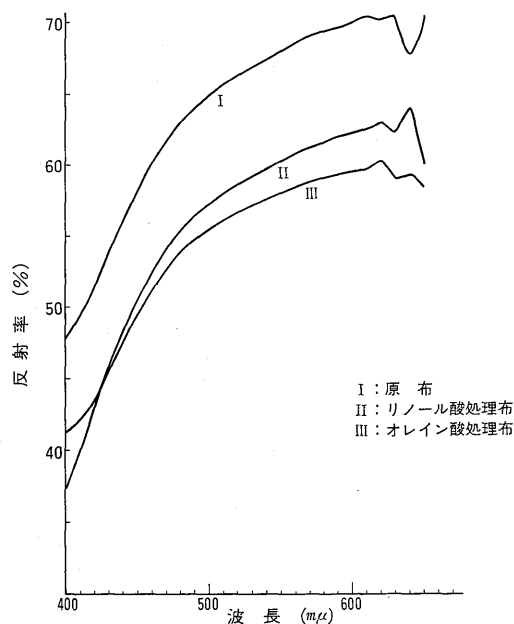
1) 試 料

アルコール及びエーテルを用いて充分脱脂した未加工の木綿布及び毛織物を、5%のオレイン酸(二重結合数1)とリノール酸(二重結合数2)のクロロホルム溶液の中に浸漬したのち、暗所にて自然乾燥させ充分クロロホルムを除去したものにキセノンテスターによる光照射をおこなったところ、木綿布・毛織物共に黄化することが認められ、また、10時間の光照射ののちに表面

反射率を測定して、光照射前の木綿布及び毛織物の反射率と比較した結果が図1と図2であるが、これによって木綿布、毛織物のいずれの場合も反射率は低下し、反射率曲線はそのパターンがほぼ同様な変化を示すとともに、リノール酸はオレイン酸より短波長の部分で反射率が、より低下する等結果が得られた。



第1図 木綿布の原布、リノール酸、オレイン酸処理布の分光反射率曲線



第2図 毛織物の原布、リノール酸、オレイン酸処理布の分光反射率曲線

これら予備実験の成績から、脂肪酸とタンパク質の関係を追求する目的もあって本研究においては試料布としては木綿布を、また脂肪酸としてのリノール酸を使用することにした。試料の木綿布には人工汚染布作成に用いられる鐘紡天児級（以下標準綿布と呼ぶ）を用いた。処理布作成途上における標準綿布の収縮による反射率への影響を考慮しあらかじめ $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温水槽中に1時間浸漬、自然乾燥を各3回繰返して収縮させたものを試料とした。

収縮させた糸密度（経 42本/cm、緯 38本/cm）、厚さ 0.175mmの標準綿布を使用した。

2) リノール酸、卵アルブミン及びリノール酸—卵アルブミン混合処理布の作製

① リノール酸処理布

リノール酸は和光純薬製のものを使用しクロロホルム（和光純薬製試薬特級）に溶解させて1%溶液とした。

- ・試布：標準綿布 $4.3 \times 13.0\text{cm}$ （これはキセノテスターの試料ホルダーの大きさと同じ）
- ・処理液：50ml中に12枚の試布を浸漬（試布1枚の重量は約0.45gである）した。
- ・処理時間：10分間（30秒毎に反転）
- ・処理温度：常温

上記条件によって試布を処理しそのまま暗所に水平に張ったナイロン製の網上にて24時間自然乾燥させた。以下この処理した試布をリノール酸処理布と呼ぶ。

② 卵アルブミン処理布

カルボニル化合物とタンパク質との反応をも調査する目的でタンパク質の一つとして卵アルブミンを用いたがこれにはドイツのエ・メルク社製の finepowder を使用し、これを蒸留水に溶解させて1%水溶液とした。不溶解分が存在した為濾過して用いた処理布作製条件及び乾燥方法、乾燥時間はリノール酸処理布の場合と同様である。(以下これを卵アルブミン処理布と呼ぶ。)

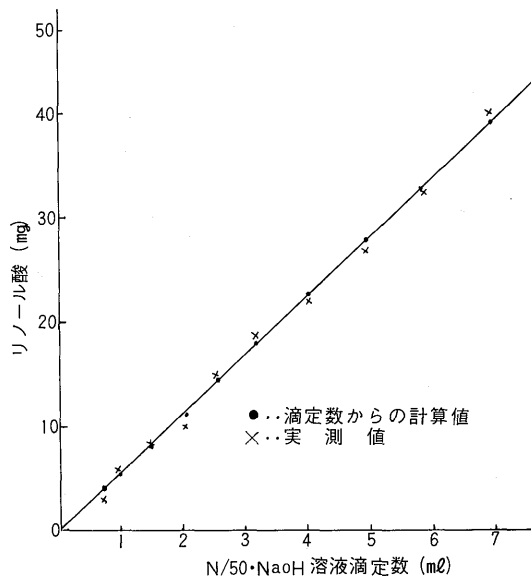
③ リノール酸—卵アルブミン混合処理布

上記の水またはクロロホルム溶媒のいずれか一方にはリノール酸と卵アルブミンは同時に溶解しないため試布をまず卵アルブミンの1%水溶液に上記②と同じ条件で処理、乾燥後その試布を更に上記①の条件に準じてリノール酸の1%クロロホルム溶液で処理乾燥させた。(以下これをリノール酸—卵アルブミン混合処理布と呼ぶ。)

3) 処理布のリノール酸、卵アルブミンの定量方法

① リノール酸の定量

リノール酸を5~50mgの範囲で幾種類かを精秤し各々をエチルアルコール20mlに溶解させ1/50-N-NaOH 溶液で日立製作所製M-4型 pH メーターを用いて pH 滴定をおこなってあらかじめリノール酸量と1/50-N-NaOH 溶液の滴定数との関係をグラフ上で求めておいた。この関係を第3図に示す。



第3図 pH 滴定によるリノール酸定量と実測値の関係

この結果リノール酸の実測値と滴定による値はほぼ一致し一直線上にのることより滴定数に対する一定の係数を定め得る。従って滴定数からただちにリノール酸量を計算することができる。次にリノール酸処理布を1枚づつソックスレー抽出器を用いて附着リノール酸のエーテル抽出をおこなった。エーテルを蒸発除去後エチルアルコール20mlに溶解させて上記の関係より滴定数に係数の5.62を乗じて附着リノール酸量mgとし、処理布1g当りの附着量に換算した。

② 卵アルブミンの定量

4.3×13cm²の卵アルブミン処理布を分解フラスコに入れ、塩入、奥田のケルダール改良法による窒素定量法で定量した。濃硫酸10mlと酸化剤として硫酸カリと硫酸銅を9:1に混合したものを4g分解フラスコに加えてドラフト中で加熱分解させて淡青色の透明液にした後冷却させ蒸留水を加えて分解液を50ml程度にした後ケルダール窒素定量装置を用いて蒸留物を1/100-N-H₂SO₄溶液10ml中に捕集して過剰に存在するH₂SO₄をメチルレッドを指示薬として1/50-N-NaOH溶液で滴定し処理布中のN量を定量した。卵アルブミン1分子中にはNが15.6%含有されることよりN量を定量して逆に卵アルブミンの附着量を求めた。処理布1gに対する附着量(mg)で示す。

③ リノール酸—卵アルブミン混合処理布中のリノール酸，卵アルブミンの定量

リノール酸を上記①の方法でエーテル抽出後その試布を分解フラスコに入れて上記②の方法により分解後N量を定量して混合処理布の附着リノール酸及び附着卵アルブミン量とした。この場合も処理布1g当りのmg数で示す。

これら附着量を定量した結果をまとめると第1表の通りである。

第1表 処理布のリノール酸，卵アルブミン附着量

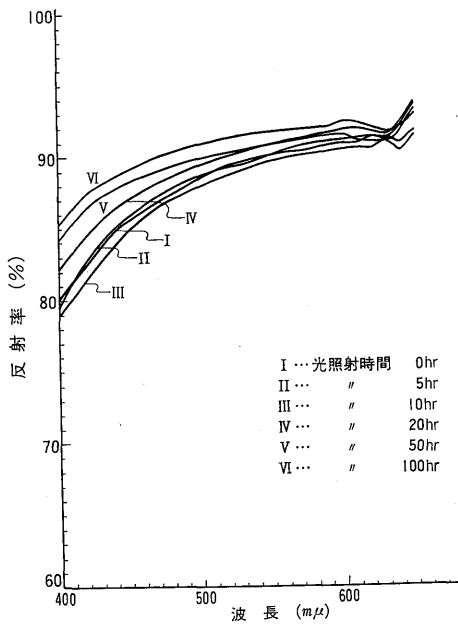
附 着 物 附 着 量	リノール透処理布	卵アルブミン処理布	混 合 処 理 布	
	リ ノ ー 酸	卵 ア ル ブ ミ ン	リノール酸	卵アルブミン
附着量mg/g-処理布	61.31	10.91	87.18	10.04

4) 光 照 射 方 法

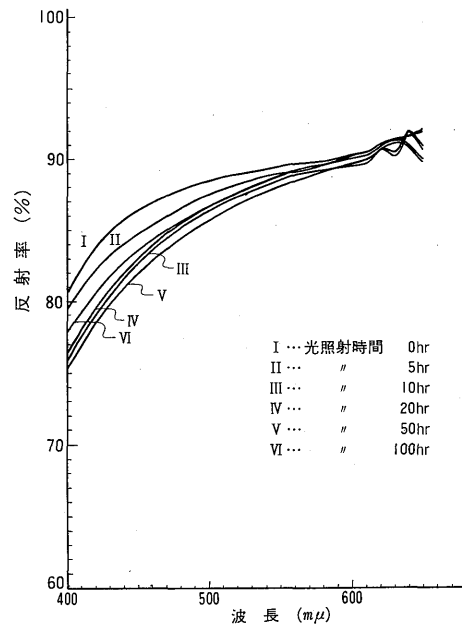
以上の方法による各処理布はただちに島津製作所製XY-20型キセノンテスターを使用して光照射を行った器内温度60°C，器内湿度60～65%であり光明照射時間は5，10，20，50，100，時間で行った。

5) 表面反射率の測定

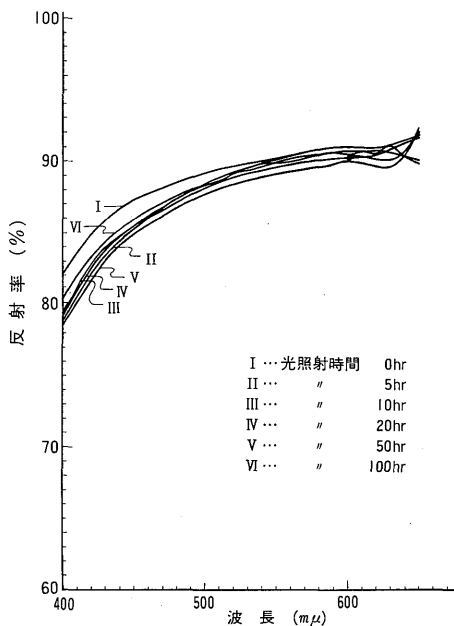
島津光電分光光度計QV-50型を用い同一処理標準綿布を3枚重ねてそれぞれについて一点づつ測定し3枚について平均値を出して測定値とした。標準照明はC照明（タングステンランプ）であり，標準白板には硫酸バリウム板を使用し，この分光反射率を100%とした時の処理布の分光反射率を%で表わした。波長領域は400～700mμで10mμおきに測定した。試料は織物の両端部を取り除きできるだけ糸密度の均一な部分を用いた。以上のようにしてえられた結果について原布，リノール酸処理布，卵アルブミン処理布，リノール酸—卵アルブミン混合処理布の分光反射率曲線を各々第4～第7図に示す。なお反射率の測定にさいしては単色光純度（5mμ）が一定となるようにスリット幅で調節した。



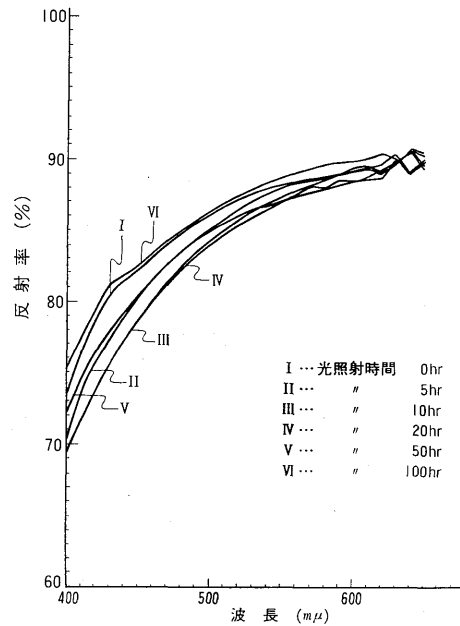
第4図 原布の光照射時間と分光反射率曲線



第5図 リノール酸処理布に於ける光照射時間と分光反射率曲線



第6図 卵アルブミン処理布に於ける光照射時間と分光反射率



第7図 リノール酸-卵アルブミン混合処理布に於ける光照射時間と分光反射率

6) 三色刺激値の計算

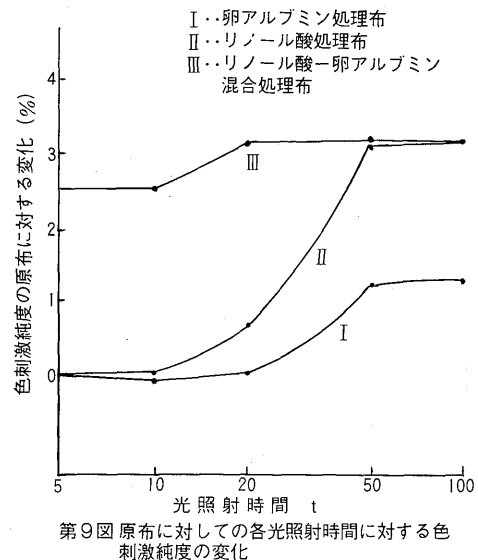
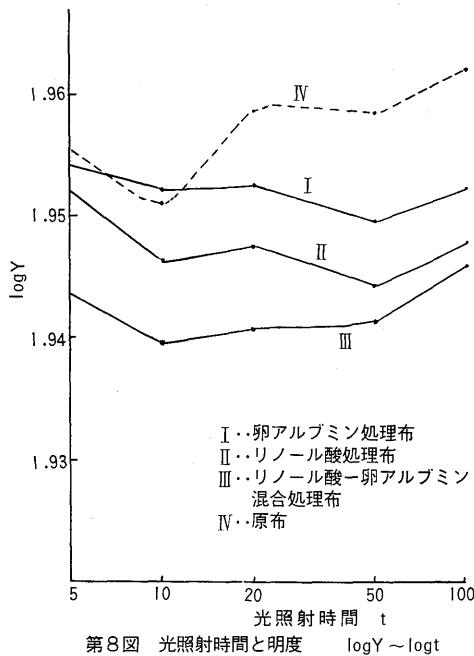
第4～第7図に於ける分光反射率曲線を島津製作所製表色積分計算器用のグラフ上に引きこの曲線よりC.I.E.によって定められたXYZ表色系の3色刺激値XYZを計算する。(30分割座標によるものであるYは明度であり、C.I.E.が定めた視感反射率である。)

実験成績及び考察

1) 光照射時間と明度の変化について

図4～図7においてすでに各処理布についてキセノンテスターの光照射時間（以下単に光照射時間 t_{hr} とする）の差異による分光反射率曲線を示してきたが各々の処理布についての黄化の一つの目安として光照射時間による明度の変化を検討した。そのためにC.I.E.が定めた視感反射率による明度を求めた。この結果を $\log y \sim \log t$ で第8図に示す。

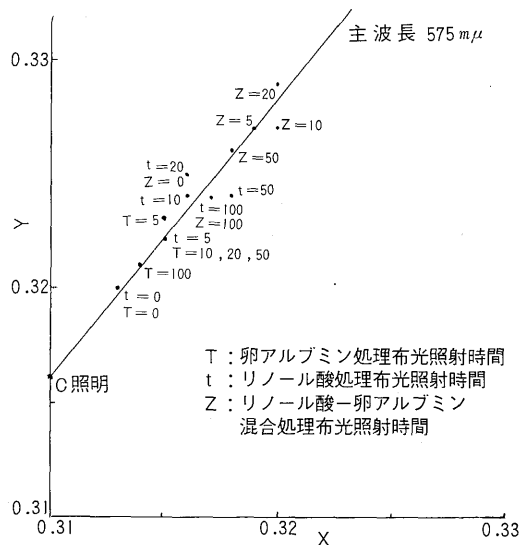
絹の黄褐変による光照射時間の関係でみられる⁴⁾様な一つの関係式を見出すことはできなかったが、光照射時間の影響を傾向的に考察すれば次のようなことが言える。すなわち同図において原布(IV)に関しては光照射時間の増加に伴い明度は高くなっていく。これに反して(I), (II)の卵アルブミン及びリノール酸処理布に関しては光照射時間50時間位迄は徐々にではあるが明度は低下していくことがわかる。また、(III)のリノール酸—卵アルブミン混合処理布については光照射時間の増加による影響は少くリノール酸、卵アルブミンが附着するだけですでに明度の低下が大きく現われている。この明度の変化を明確にするために原布の各光照射時間の明度を基準に各処理布についての明度の低下率を第9図に示す。



卵アルブミン処理布に於ける低下率は2%以下であるがリノール酸処理布では光照射時間の増加とともに明度の低下率は大きくなっている。さらに混合処理布については先に述べた通り光照射時間の初期から明度の低下率は大きいがそれ以後の変化は小さいと言える。

2) 色相の変化について

以上光照射時間に伴う各処理布の黄化現象について明度の面から検討してみたがさらに色相変化についても検討を加えた。そのためにまず表色積分計算器によって各処理布、各光照射時間についてそれぞれ三色係数を求め、さらに色度座標上に (x, y) をとり色度図を作製した。この結果を第10図に示す。



第10図 色度図に於ける光照射時間の色相変化

各光照射時間における色度 (x, y) はおおよそ同一直線上に沿っていることがわかる。このことよりスペクトル軌跡を描く色度図上に移しスペクトル軌跡との交点を求めて 575mμを得た。これを主波長 (dominant wavelength) と呼ぶ。この波長近傍は C.I.E. 表色系の色名では Yellow または Greenish Yellow の範囲と思われる。この主波長を求めさらに分光反射率測定時の標準照明 (タングステンランプ) の色度座標 (x=0.3101, y=0.3163) より色刺激の刺激純度 (Excitation Purity) を次式より求めた。

$$pe = \frac{x - x_{\omega}}{x_{\lambda} - x_{\omega}} \quad \left(\begin{array}{l} Pe: \text{刺激純度, } x_{\lambda}: \text{主波長の色度座標} \\ x_{\omega}: \text{標準照明の色度座標} \\ x: \text{試料色の色度座標} \end{array} \right)$$

この結果を第2表に示す。(すべて%で示す)

第2表 色刺激純度 (%) 主波長 575mμ

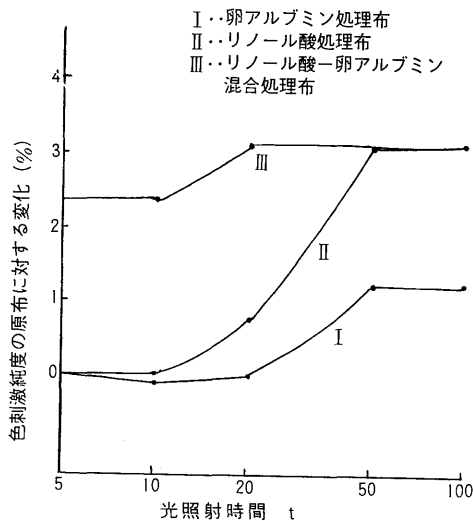
処理布 光照射時間	原 布	リノール酸処理布	卵 ア ル ブ ミ ン 処 理 布	リノール酸-アル ブミン混合処理布
0 hr	3.03	3.03	3.02	3.64
5	3.03	3.03	3.03	5.46
10	3.64	3.64	3.03	6.06
20	3.03	3.64	3.03	6.06
50	1.82	4.85	3.03	4.85
100	1.21	4.24	2.43	4.24

この結果より光照射時間20時間位まではリノール酸処理布, リノール酸-卵アルブミン混合処理布のいずれの場合においても色刺激純度が上昇していることから黄化現象が促進されているとみることができる。一方原布, 卵アルブミン処理布に関しては光照射前より色刺激純度が大きくなっているにしても5~20時間ではほとんど変化がみられない。またいずれの場合でも50, 100時間では色刺激純度が低下してきていることが注目される。各処理布の各光照射時間の色刺激純度から原布の各色刺激純度を差し引いて原布の色刺激純度に対する変化として図示すると第11図の結果を得る。

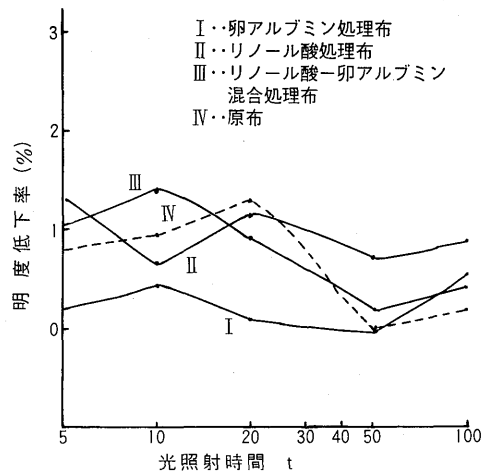
卵アルブミン処理布については20時間以後になって1%程度の変化しかないのに対してリノール酸処理布では10時間前後より急速に変化している。また、リノール酸—卵アルブミン混合処理布では光照射初期から変化は大きいがそれ以後光照射による時間的な変化は小さく50時間以後ではリノール酸処理布と同じく3%程度の変化になっていることは注目される。第1表を考慮して推察するならば混合処理布にはリノール酸の附着量がリノール酸処理布の場合より多量であることから色刺激純度の変化がさらに大きくなると予想された。しかし色刺激純度の変化がリノール酸処理布の場合と同程度であることは混合処理布中の卵アルブミンが何らかのかたちで黄化現象の促進を打消していることも考えられる。いずれにしてもリノール酸処理布は光照射時間の増加とともに色相変化の大きくなることから黄化現象が進むように考えられる。

3) 暗所放置における明度及び色相の変化

われわれは油脂類が附着した時即座には何の変化もなかったものが時間の経過に伴って着色して困惑する場合に遭遇することがしばしばある。このようなことも考えて上記の各処理布を1ヶ月間光の影響を除くため暗所に放置してそれぞれの処理布について明度及び色相の変化を検討した。



第11図 原布に対する各光照射時間に対する色刺激純度の変化



第12図 光照射後1ヶ月放置に於ける明度低下率

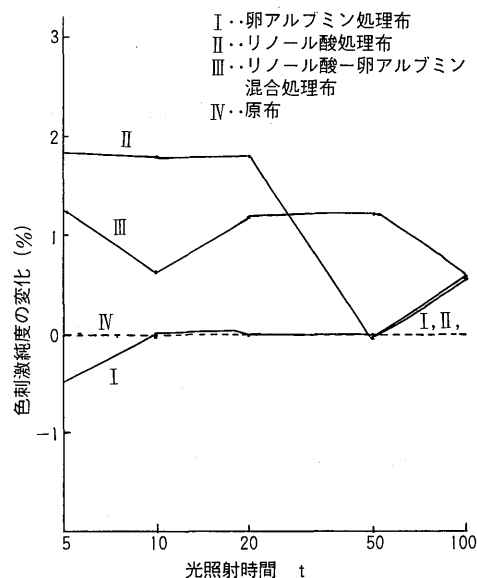
第12図に示したのは光照射直後の各処理布の各光照射時間における明度を基準にして1ヵ月間暗所放置後の明度の低下率を%で示したものである。この結果より原布(IV)及びリノール酸—卵アルブミン混合処理布(III)に関しては光照射時間の長い方が変化が少いと言える。即ちこの二種類の長時間光照射したものは光照射による影響以外は放置してもそれ以上明度に関しては変化しないものと解される。卵アルブミン処理布(I)では光照射時間の長短にかかわらず光照射以外放置することによる影響はほとんど現われていない。また、リノール酸処理布(II)については光照射時間の長短によらずほぼ1%前後の明度低下がみられる。しかし、いずれにしても明度に関してはその変化は少いと言えよう。

次に前述と同様色度図を作製して主波長を求めたところ先と同じ575m μ を得た。これより1ヵ月暗所放置した場合の各光照射時間における各処理布の色刺激純度を計算して第3表に示す。

第3表 1カ月放置後の色刺激純度(%) 主波長575m μ

処理布 照射時間	原 布	リノール酸処理布	卵ア ルブ ミン 布	リノール酸-卵 アルブミン 混合処理布
0	3.03	4.24	1.82	5.45
5	3.03	4.84	3.63	6.66
10	3.64	5.45	3.03	6.66
20	3.03	5.45	3.03	7.27
50	1.82	4.84	3.03	6.06
100	1.21	4.84	3.03	4.84

これらを照射直後の刺激純度を基準にした変化%で示したものが第13図である。



第13図 照射後1カ月放置に於ける色刺激純度の変化

この結果よりリノール酸処理布(II)に関しては5, 10, 20, 時間照射したものではその後放置する間になお色刺激純度を増加させる要素即ち黄化現象を促進する要素が存在するように考えられる。しかし、卵アルブミン処理布では照射以降は暗所放置しても原布と同様に色相変化はほとんどおこらないことがわかる。またリノール酸-卵アルブミン混合処理布では約1%程度ではあるが照射がなくても色相変化がおきているとみることができる。

以上明度、色相の両面からみるとリノール酸処理布に関しては第9図及び第11図でみられたような照射による黄化と同様な黄化現象はないにしても照射20時間位までの結果では照射したのちに同一試布を暗所に保存するとなお黄化は進むものと考えられる。また、リノール酸-卵アルブミン混合処理布でも大体同様であると考えられる。

しかし、リノール酸-卵アルブミン混合処理布を除いては長時間の照射したものでは色刺激純度の変化が0に近づいていることは長時間の照射によって色相変化が第11図でみられる如き大きくなってそれ以上には放置しても色相変化即ち黄化は促進されないかあるいは促進されても極めて僅少であることを意味しているものと考えられる。

総 括

人体汚垢による衣服の黄化のモデル実験としてリノール酸及びタンパク質の一つとして卵アルブミン、対比として両者混合物を標準綿布に附着させた処理布とあわせて原布をキセノンテストでそれぞれ0, 5, 10, 20, 50, 100時間光照射して反射率を測定し、その黄化度をC.I.E.のXYZ表色法で測色し明度、色相の変化を調査したところ、充分にその黄化現象の差異を数量的に表現し得ることが判明すると共に、リノール酸、卵アルブミン及びリノール酸—卵アルブミン混合のそれぞれの処理布は明度の変化、色相の変化において異った挙動を示したが、なかんづくリノール酸処理布が光照射による明度の低下、色刺激純度の上昇の度が最も大きく、黄化現象が光によって促進されることが認められた。また、光照射した処理布を暗所に保存してもリノール酸処理布についてはその後黄化現象はさらに進むことが認められ、人体汚垢による衣服の黄化現象には遊離脂肪酸が極めて深い関係があることを示唆するように思われた。しかし、卵アルブミンとリノール酸の間にはこれまでのところ桜井等のいういわゆるアミノ—カルボニル反応を起すように思われる結果は得られなかった。

今後は黄化現象に関するリノール酸の挙動を定量的に調査するとともに絹フィブロイン溶液等を用いてタンパク質と脂肪酸の関係を、また、リノール酸以外の脂肪酸についても同様に調査する予定である。

文 献

- 1) 本間, 桜井; 農化誌 41, 44 (1967)
- 2) 桜井, 本間; 必須アミノ酸研究 42 (1969)
- 3) C. B. Brown; Research 1, 46 (1947)
- 4) 中村, 竹村; 織学誌 18, 294 (1962)
- 5) 色彩科学協会; Handbook of color science 南江堂